

以微電鍍法製備鈷鐵合金微柱並探討其在 1.0 M KOH 中電解產氧性能

Co-Fe Alloy Microcolumns Fabricated by Micro-Anode Guided Electroplating (MAGE) and Their Production of Oxygen Gas in 1.0 M KOH

賴宗群¹、曾耀田¹、林景崎*^{1,2}
Tsung-Chun Lai¹, Yao-Tien Tseng¹, Jing-Chie Lin*^{1,2}

中文摘要

本研究是以微陽極導引電鍍法(Micro-anode guided electroplating, MAGE)製備鈷鐵二元合金微柱，並探討其在 1 M KOH 中之產氧電化學性質。微柱的優點是在極小的面積上製造出三維的電極取代薄膜電極，增加產氧催化電極的活性表面積；另一方面，藉由鈷與鐵之過渡元素的協同效應，來製作具有優越產氧活性之二元合金微柱。本 MAGE 電鍍係以玻璃管披護直徑 250 μm 之白金絲，露出其底面積為 0.0491 mm^2 之微陽極，而以直徑 0.643 mm 之漆包銅線露出其橫截面 0.325 mm^2 為陰極。兩極間偏壓設在 3.6 V，間距固定在 50 μm 進行電鍍。電解液配方係由 0.30 M 硫酸鈷、0.40 M 硼酸、足量抗壞血酸、0.20 M 硫酸鈉以及改變濃度為 0.15 M、0.20 M、0.25 M 和 0.30 M 之硫酸亞鐵加超純水製成。所得微柱經 SEM 觀察其表面形貌、EDS 分析化學組成成分、XRD 測定晶體結構等。隨後，將合金微柱浸入 1 M KOH 中進行計時電位法、線性掃描伏安法測試，觀察鈷鐵合金電化學性質與析氧之效能。

關鍵詞： MAGE、鈷鐵合金、產氧反應、計時電位法、線性掃描伏安法。

Abstract

In this study, cobalt-iron binary alloy microcolumns were prepared by micro-anode guided electroplating (MAGE) method, and their electrochemical characters for oxygen production in 1 M KOH were investigated.

收到日期：111 年 09 月 04 日

修訂日期：111 年 11 月 28 日

接受日期：112 年 02 月 10 日

¹ 國立中央大學材料科學與工程研究所

¹ Institute of Material Science & Engineering, National Central University

² 國立中央大學機械工程學系

² Department of Mechanical Engineering, National Central University

*聯絡作者：jclincom@cc.ncu.edu.tw

The advantage of microcolumns is that a three-dimensional electrode can be constructed in a minimal area, which offers effectively catalytic oxygen reduction to supersede the thin-film electrode. On the other hand, the synergistic effect among cobalt and iron is available for constructing a superior reactivity binary alloy in oxygen reduction. In MAGE, a glass tube is used to mount a platinum wire with a diameter of 250 μm , exposing the micro-anode with a bottom area of 0.0491 mm^2 , and an enameled copper wire with a diameter of 0.643 mm^2 to expose its cross-section 0.325 mm^2 as the cathode. A bias was set at 3.6 V between the micro-anode and cathode, and the separation was fixed at 50 μm for electroplating. The electrolyte formulation is made from 0.30 M cobalt sulfate heptahydrate, 0.40 M boric acid, appropriate amount of ascorbic acid, 0.20 M sodium sulfate, and iron sulfate heptahydrate with varying concentrations of 0.15 M, 0.20 M, 0.25 M, and 0.30 M, which dissolved in deionized water. The surface morphology of microcolumns was examined through SEM, the chemical composition was analyzed by EDS, and the crystal structure was determined by XRD. Then, the alloy microcolumns were immersed in 1 M KOH for chronopotentiometry and linear sweep voltammetry tests to survey the electrochemical properties and oxygen evolution efficiency of the cobalt-iron alloy.

Keywords: MAGE; Cobalt-iron alloy; Oxygen evolution reaction (OER); Chronopotentiometry; Linear sweep voltammetry.

1. 前言

人類文明在工業革命後對於能源的需求與時俱增，尤其是化石燃料大量地使用，其燃燒所產生的溫室氣體導致全球暖化、加劇溫室效應。因此，尋找替代化石能源的研發將刻不容緩、勢在必行。

在諸多替代能源中，氫能作為最理想的可再生能源，由於其含量豐富、具良好的透熱性及可再生性已成為能源領域中不可忽視的一枚新星^[1]。水電解作為一高效產氫方法，透過轉換間歇性和具可持續性的綠色能源(太陽能、風能、潮汐能等)來實現氫氣的儲存和利用^[2]。然而，在水電解的過程中會浪費大約 25%的電力用於克服電極之過電位，尤其是陽極的過電位^[3]。因此，做為水分解另一關鍵半反應，析氧反應(OER)對於降低陽極過電位的研究變得至關重要，大多數的陰極反應與析氧反應(OER)作為陽極反應相結合提供質子和平衡電荷^[4, 5]。這是因為 OER 只需要水作為來源，與其他陽極反應相比，更容易應用於大規模電解。因此，為了提高電解水分解的效率，設計及研發用於 OER 之高性能催化材料將是不可或缺的。

活性、穩定性及成本是研發用於實際應用的 OER 電催化劑時需要考慮的三個關鍵因素。迄今為止，大多數 OER 催化劑研究主要集中在提高 OER 催化活性和降低材料成本，只有極少數研究是專注於開發提高 OER 催化劑催化的穩定性。水電解產氧可在酸性水或鹼性水中電解，在酸性水中電解時，由於陽極和陰極之間的質子轉移率較高，析氧反應的動力學比在中性及鹼性水電解時快得多，但大多數具高活性和耐久性的 OER 催化劑在酸性水電解時很容易氧化及分解，極不穩定^[6]，而 IrO_2 催化劑是迄今唯一能在商業運用的質子交換膜(PEM)電解槽上滿足酸性環境下具穩定性的催化劑^[7]，然而銥金屬在地球中含量非常稀少，年產量不到 9 噸，價格相當昂貴^[8]，會使得在酸性水電解下析氧的成本大幅提高，極不適合運用於大規模商業應用。相較之下，鹼性水電解雖然析氧反應較在酸性水電解下緩慢，但較為穩定，催化劑不易受到腐蝕及氧化，且近年來越來越多研究關注於在鹼性水電解下以過渡金屬元素(鈷、鎳、鐵、錳等)作為替代貴金屬之催化劑，可大幅降低成本。因此工程師們正致力於開發非貴金屬析氧催化劑，期望能突

破鹼性水電解大規模產氧的瓶頸。

從 Ye [9]等人的研究中可得知，鐵的摻入可提高 OER 的活性及降低過電位，在 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 轉化為 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OOH}$ 的過程中， CoOOH 中的 FeO_6 八面體結構置換了部分 CoO_6 八面體結構，而 CoOOH 則是充當導電和化學穩定的主體。再根據 Nørskov's group [4]所繪製的 OER 火山圖以及 C. C. L. McCrory's group [10]的研究表明，在析氧反應時，中間體之間的相互鍵合作用對於產氧效率至關重要，而鈷鐵合金氧化物位於 OER 火山圖 $x = 1.6$ 的位置，此值代表著 $\Delta G_{\text{O}^*}^0$ 正好位於 $\Delta G_{\text{HO}^*}^0$ 和 $G_{\text{HO}^*}^0$ 中間，處於一個穩定的狀態，且在 1 M NaOH 10 mA cm^{-2} 下鈷鐵合金氧化物也有著較低的產氧過電位，使此合金有著更接近鉑族貴金屬之析氧催化性能。

本研究室於改良局部電化學沉積(Localized Electrochemical Deposition, LECD)後成功開發微陽極導引電鍍法(Micro-Anode Guided Electroplating, MAGE)，此製程目前已成功製造出二元及三元合金微柱作為鹼性水電解產氫的陰極[11, 12]，合金微柱相較薄膜有著較為堅固的結構以及較優異的析氫活性，在產氫領域已有卓越的進展及成果。如前文所提及，為了提高電解水分解的效率，本研究將專注於析氧反應，結合微陽極導引電鍍法，析鍍出之三維微米結構之鈷鐵二元合金微柱，並將合金微柱浸入 1 M KOH 中進行計時電位法、線性掃描伏安法測試，觀察鈷鐵合金電化學性質與產氧之效能。

2. 實驗方法

2.1 微陽極引導電鍍法

本實驗所使用的鍍浴是由 0.30 M 硫酸鈷($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、0.40 M 硼酸(H_3BO_3)、足量抗壞血酸(L-Ascorbic acid)、0.20 M 硫酸鈉(Na_2SO_4)以及改變濃度為 0.15 M、0.20 M、0.25 M 和 0.30

M 之硫酸亞鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)所配製而成，將此鍍浴以微陽極導引電鍍法來製備鈷鐵合金微柱，實驗裝置如圖 1 所表示。圖中(a) 步進控制器、(b) 電源供應器、(c) CCD 鏡頭、(d) 循環幫浦、(e) 鍍液補充槽、(f) 微陽極、(g) 陰極、(h) 鍍浴。其中微陽極是以直徑 250 μm 之白金絲(ALDRICH, 99.99%)置入玻璃滴管內，再將玻璃滴管燒熔至完全包覆白金絲且不會滲漏液體。陰極則是以直徑 0.643 mm 之銅線所製成，將銅線的外皮剝除一小段後，將兩極於研磨機以 2000 號砂紙進行研磨拋光，保持兩極表面平整。隨後將兩極置入圖 1 之相對位置，設定微陽極底部及陰極頂端之間距於 50 μm 、兩極偏壓為 3.6 V，方可進行電鍍。於電鍍時，CCD 監控系統會及時將影像回傳電腦，經軟體判讀後會控制步進機調整陰極及微陽極之間距固定於 50 μm ，直至步數到達 50000 步(微柱高度達 1 mm)，即可停止電鍍。

2.2 合金微柱性質測試

本研究是以微陽極導引電鍍法製備鈷鐵合金微柱，在固定兩極間距於 50 μm 、偏壓於 3.6 V 下，改變硫酸亞鐵為 0.15 M、0.20 M、0.25 M 及 0.30 M，分析在改變硫酸亞鐵濃度下對鈷鐵合金微柱所造成的影響。使用 SEM (Ultra-High Resolution Field-Emission Scanning Electron Microscopy) 及 EDS (Energy Dispersive Spectrometer, BRUKER)分析鈷鐵合金微柱表面形貌與化學成分組成，再利用 XRD (X-Ray Diffractometer, D8XRD, BRUKER)以銅靶作為 X 光源(波長= 1.5406 Å)，並設定繞射角度(2θ)為 20 ~ 80°，掃描速率為 2.4°/min，分析合金微柱之晶體結構。

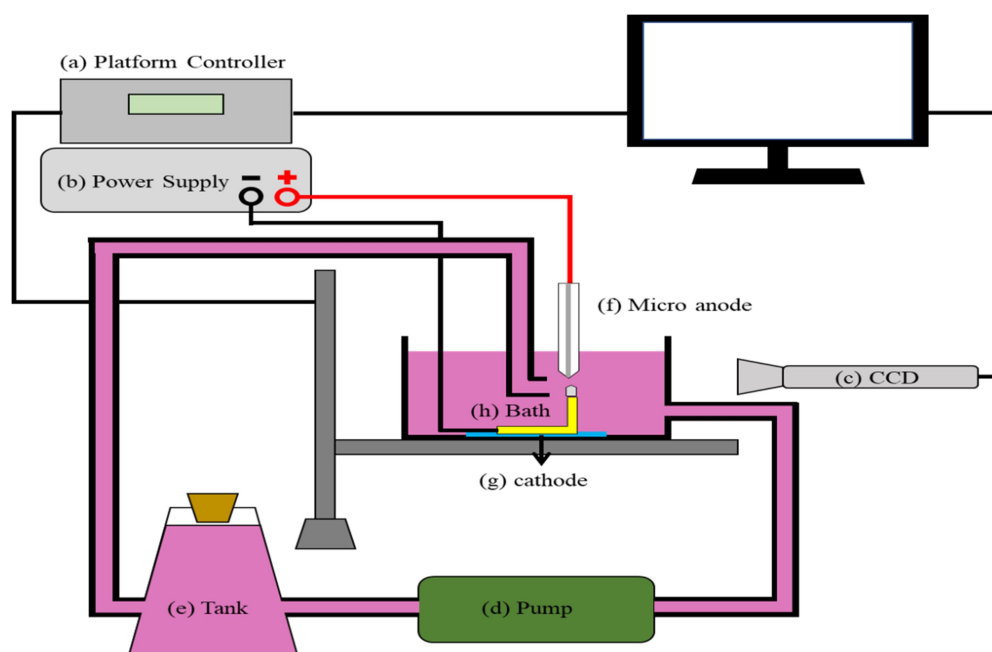


圖 1 微陽極導引電鍍裝置示意圖，圖中(a) 步進控制器、(b) 電源供應器、(c) CCD 鏡頭、(d) 循環幫浦、(e) 鍍液補充槽、(f) 微陽極、(g) 陰極、(h) 鍍浴。

Figure 1 Schematic diagram of micro-anode guided electroplating (MAGE). (a) Platform controller、(b) Power supply、(c) CCD Lens、(d) Pump、(e) Tank、(f) Micro anode、(g) Cathode、(h) bath.

2.3 產氧電化學特性測試

本研究使用計時電位法(Chronopotentiometry, CP)及線性掃描伏安法(Linear sweep voltammetry, LSV)皆使用三電極系統進行量測。其工作電極(WE)為鈷鐵合金微柱，輔助電極(CE)為白金片，參考電極(RE)則是使用 Hg/HgO 電極，將三者置於鹼性電解液 1.0 M KOH 中進行析氧反應，並使用恆電位電流儀(Potentiostat, BioLogic SP-150e, EC-Lab)進行電化學特性分析。

計時電位法為檢測鈷鐵合金之產氧效能及其產氧壽命之穩定性測試。首先要計算在不同濃度的硫酸亞鐵電鍍下所產生微柱之表面積，再通過電流密度於 100 mA/cm^2 計算出電流，接著控制工作電極的電流恆定，同時測定其電壓隨時間的變化，並將本研究所量測之電位均轉換為可逆氫電極(Reversible Hydrogen Electrode, RHE)之電位，公式如下所示：

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.0591 \times \text{pH} + E_{\text{Hg/HgO}}^0 \quad (1)$$

另一電化學特性測試為線性掃描伏安法，測試時，會將掃描電位範圍設定於 -0.1 V 到 1.8 V v.s. Hg/HgO、掃描速率設定為 5 mV/s ，確保電極表面處於穩態，在掃描後方可獲得極化曲線，並可計算過電位及塔弗斜率，而公式如下所示：

$$\log(i) = \log(i_0) + \frac{\eta}{b} \quad (2)$$

上式中， i_0 為交換電流密度， η 為過電位， b 為在每十進位時所要改變的電位差值(V/dec)，即為塔弗斜率。上述三個因子皆為評估產氧性能的重要指標，有較小的過電位和塔弗斜率可視為極佳之產氧催化劑。

至於產氧機制及步驟^[13]，可參見圖 2，其在鹼性環境下之方程式如下所示：

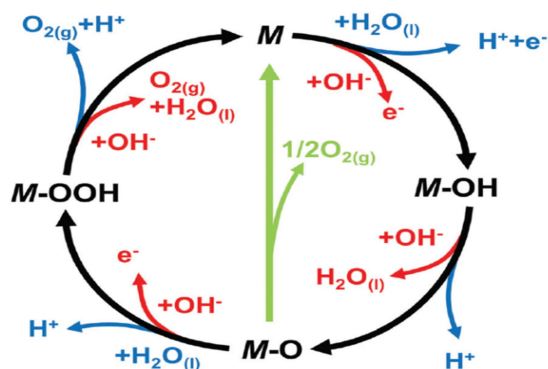
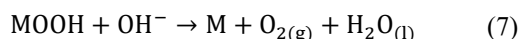
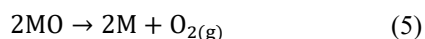
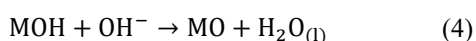
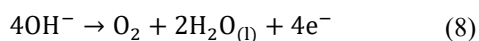


圖 2 在酸性(藍線)及鹼性(紅線)環境下之 OER 反應機制^[13]。

Figure 2 The OER mechanism for acid (blue line) and alkaline (red line) conditions^[13].

而在鹼性環境下，於陽極的總反應式如下所示：



此反應途徑涉及四個電子轉移，每個電子在轉移的過程中皆需克服活化能，使得水分解動力學緩慢，造成析氧過電位遠高於水的理論分解電壓(1.23 V)，就如前文所提，在判斷催化劑活性之優劣時，過電位將是一個重要的指標。

3. 結果與討論

3.1 改變鍍浴中硫酸亞鐵濃度對鈷鐵合金微柱之影響

根據 Brenner^[14]所研究，鐵族金屬(如：鐵、鈷、鎳)的共鍍機制在一般情況下為異常共鍍(Anomalous codeposition)，於規則共鍍(Regular codeposition)時，還原電位較高的金屬會優先還

原沉積，然而在異常共鍍的情況下則是完全相反，反而是還原電位較低的金屬會優先還原沉積。在本研究中，還原電位較低的鐵($E_{Fe} = -0.44$ V)會比鈷($E_{Co} = -0.28$ V)優先還原沉積。

由表 1 和圖 3 可以得知當鍍浴中硫酸亞鐵的濃度從 0.15 M (30/15)增加至 0.30 M (30/30)時，微柱中的鈷含量會從 56.84 at%下降至 43.22 at%，而鐵含量則是從 43.16 at%上升至 56.78 at%。當鍍浴中硫酸鈷和硫酸亞鐵的含量都為 0.30 M (30/30)時，微柱中鐵的含量較鈷多出將近 14 at%，而不是相等的，此結果就如同前文所提及，鈷鐵合金的共鍍機制為異常共鍍，所以在鍍浴中硫酸鈷和硫酸亞鐵的濃度相等時，微柱中鐵的含量會較鈷來得多。

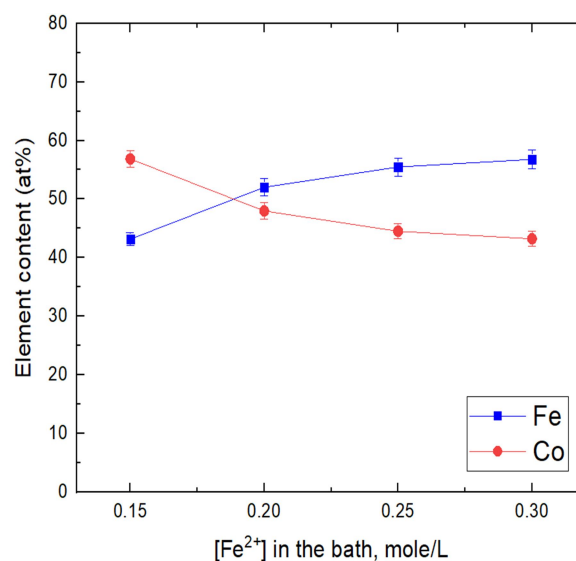


圖 3 固定析鍍偏壓在 3.6 V，改變鍍浴中硫酸亞鐵的濃度為 0.15 M、0.20 M、0.25 M 和 0.30 M 時，所析鍍出微柱之 EDS 成分分析關係圖。

Figure 3 EDS composition analysis diagram of microcolumns were deposited with the bias of 3.6 V under different concentrations of baths.

表 1 鍍浴代號 30/15、30/20、30/25 和 30/30 在析鍍間距 50 μm 及析鍍偏壓為 3.6 V 下所析鍍之鈷鐵合金微柱以 EDS 半定量分析元素成分表。

Table 1 The cobalt-iron alloy microcolumns were deposited by bath codes 30/15, 30/20, 30/25 and 30/30 under the conditions of 50 μm for electroplating distance and 3.6 V for bias, which was analyzed by EDS.

鍍浴代號 ([Co ²⁺]/[Fe ²⁺])	硫酸亞鐵濃度 (M)	鈷含量 (at %)	鐵含量 (at %)
30/15	0.15	56.84 ± 1.44	43.16 ± 1.10
30/20	0.20	47.97 ± 1.37	52.03 ± 1.46
30/25	0.25	44.51 ± 1.28	55.49 ± 1.54
30/30	0.30	43.22 ± 1.29	56.78 ± 1.62

圖 4、5 為利用 SEM 觀察鍍浴中硫酸亞鐵濃度改變時電鍍製成的鈷鐵合金微柱放大 1,000 及 5,000 倍之表面形貌，從圖中顯示出當鍍浴中硫酸亞鐵濃度增加時，微柱表面裂紋也會隨之增加，在鍍浴中硫酸亞鐵濃度為 0.15 M (30/15) 時，微柱表面呈現光滑且無任何裂紋，但當硫酸

亞鐵濃度增加至 0.30 M (30/30)時，微柱表面變得較為粗糙且裂紋增加，如圖 5 紅圈處所表示，這是因為當微柱中鐵的含量增加，析鍍的同時產生的氫氣也會隨之增加，此時氫原子會滲入晶格造成晶格應變，在氫原子不斷地積累後會導致應力集中，隨後破裂產生裂縫^[15, 16]。

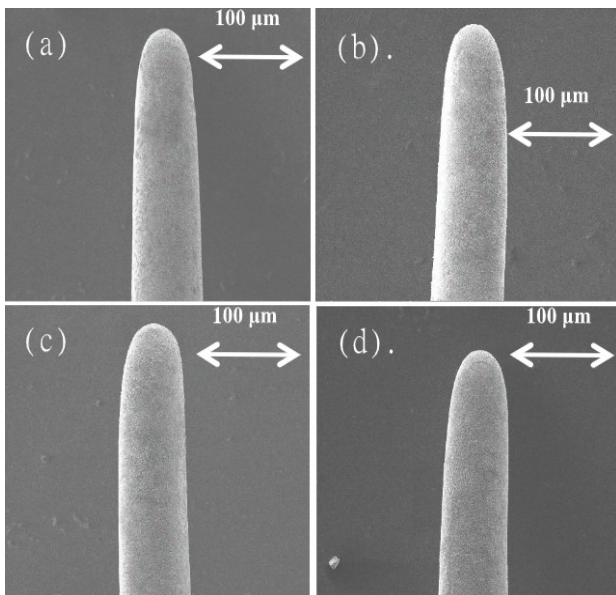


圖 4 鍍浴中硫酸亞鐵濃度(a) 0.15 M (b) 0.20 M (c) 0.25 M (d) 0.30 M 所析鍍之微柱，使用 SEM 在 1,000 倍下觀測表面形貌。

Figure 4 The concentration of ferrous sulfate in the plating baths (a) 0.15 M (b) 0.20 M (c) 0.25 M (d) 0.30 M. The surface morphology of the deposited microcolumns was observed at 1,000 times by using SEM.

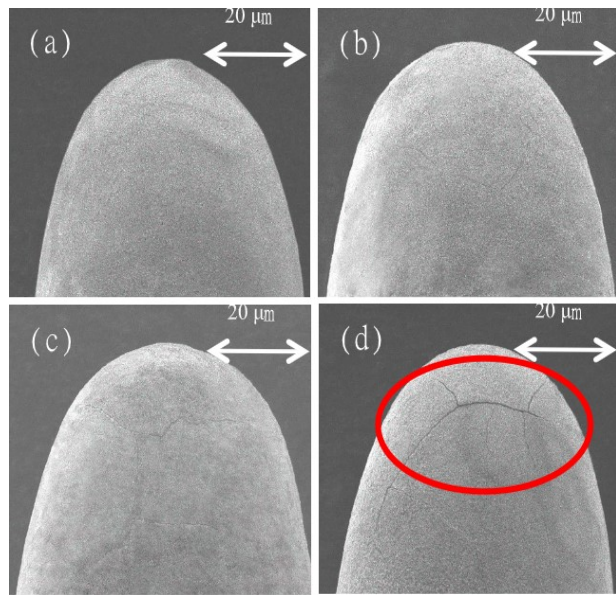


圖 5 鍍浴中硫酸亞鐵濃度(a) 0.15 M (b) 0.20 M (c) 0.25 M (d) 0.30 M 所析鍍之微柱，使用 SEM 在 5,000 倍下觀測表面形貌。

Figure 5 The concentration of ferrous sulfate in the plating baths (a) 0.15 M (b) 0.20 M (c) 0.25 M (d) 0.30 M. The surface morphology of the deposited microcolumns was observed at 5,000 times by using SEM.

圖 6 為利用 XRD 分析微柱所得之結晶繞射圖，從圖中可得知當鍍浴中硫酸亞鐵的濃度改變時，皆不會產生明顯的繞射峰信號，只有當繞射角度在 $2\theta = 50^\circ$ 時有非晶特徵之包絡峰存在。這是因為在析鍍微柱的過程中，其極大的電場導致析鍍速率過快，造成室溫下鈷的 HCP 結構以及鐵的 BCC 結構堆疊過快，最終難以形成長而有序晶體結構^[17]。

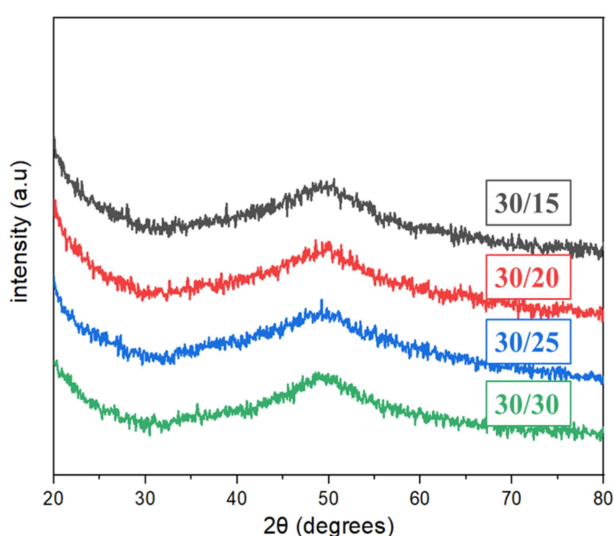


圖 6 鍍浴中在不同硫酸亞鐵濃度下所析鍍出微柱之 XRD 分析圖。

Figure 6 XRD patterns of microcolumns were deposited in the plating baths at different concentrations of ferrous sulfate.

3.2 鈷鐵合金微柱之產氧效能影響

由表 2 和圖 7 可以觀察到在鍍浴中硫酸亞鐵的濃度改變時，利用三電極系統量測在 1.0 M KOH 中固定電流密度於 100 mA/cm^2 進行 20 分鐘之計時電位法，藉此分析鈷鐵合金微柱之穩定性及其平均電位。

從表 2 可以觀察到當鍍浴中硫酸亞鐵的濃度從 0.15 M (30/15) 上升至 0.30 M (30/30) 時，平均電位也從 0.74 V 降低至 0.56 V，下降了 24%。另外從圖 7 可以發現，在鍍浴中硫酸亞鐵濃度不同時，隨時間增加電位的變化皆不明顯，顯示四組鈷鐵合金微柱在計時電位法的測試後都很穩

定。綜合表 2、圖 7 及上所述，鍍浴 30/30 有最低平均電位，且具穩定性，擁有最佳產氧效率。

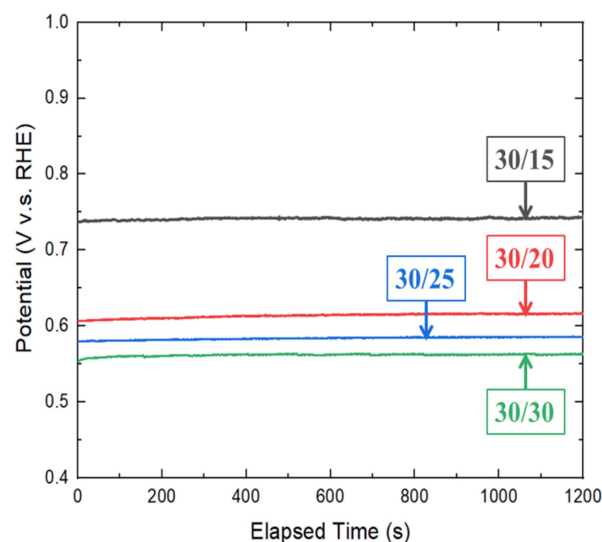


圖 7 鍍浴中不同硫酸亞鐵濃度下析鍍之微柱在 1.0 M KOH 的水溶液中進行計時電位法量測。

Figure 7 The CP was performed on microcolumns which were deposited under different concentrations of plating baths in a 1.0 M KOH aqueous solution.

表 2 在 30/15、30/20、30/25 和 30/30 等不同硫酸亞鐵濃度的鍍浴下析鍍之鈷鐵合金微柱在 1.0 M KOH 的水溶液中固定電流密度於 100 mA/cm^2 進行 20 分鐘之計時電位法，求得其平均電位。

Table 2 The Cobalt-iron alloy microcolumns were deposited under different ferrous sulfate concentrations in 1.0 M KOH aqueous solution for chronopotentiometry, which fixed current density at 100 mA/cm^2 and the time for 20 minutes to obtain the average potential.

鍍浴代號 ([Co ²⁺]/[Fe ²⁺])	平均電位 (V vs. RHE)
30/15	0.74
30/20	0.61
30/25	0.58
30/30	0.56

圖 8 為鈷鐵合金微柱之線性掃描伏安圖，其目的為量測在定電流密度下(10 mA/cm² 和 100 mA/cm²)所對應之產氧過電位。當過電位越小，就可越快達到相同產氧速率之電流密度，意即越容易發生析氧反應。而圖 9 為線性掃描伏安法之極化曲線及在電流密度為 10 mA/cm² 下量測之塔弗斜率，而塔弗斜率越小，說明電流密度增長越

快、過電位變化越小，代表其有較佳之電催化性能。通過圖 8、9 及表 3 能得知，當鍍浴中硫酸亞鐵的濃度為 0.30 M (30/30)時，其具有較低之過電位($\eta_{10} = 207$ mV、 $\eta_{100} = 338$ mV)和塔弗斜率(54.0 mV/dec)，代表此一鈷鐵合金微柱具有最好的析氧效能，為本研究最佳之陽極水電解材料。

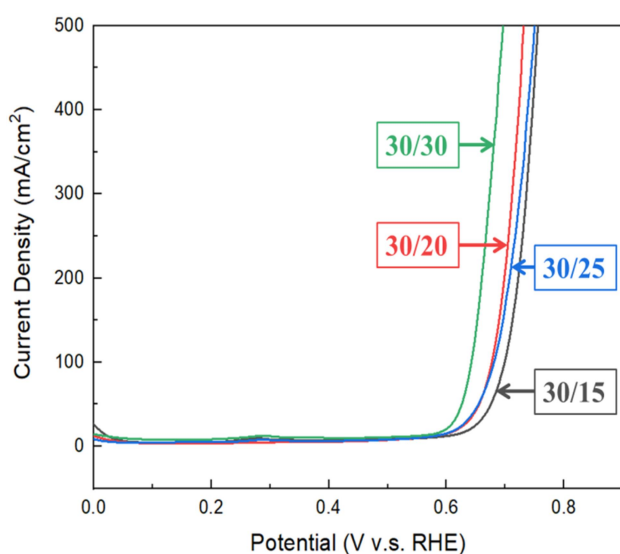


圖 8 鍍浴中不同硫酸亞鐵濃度下析鍍的微柱在 1.0 M KOH 的水溶液中進行線性掃描伏安法之量測。

Figure 8 The microcolumns were deposited under different concentrations of plating baths, which was measured by LSV in 1.0 M KOH aqueous solution.

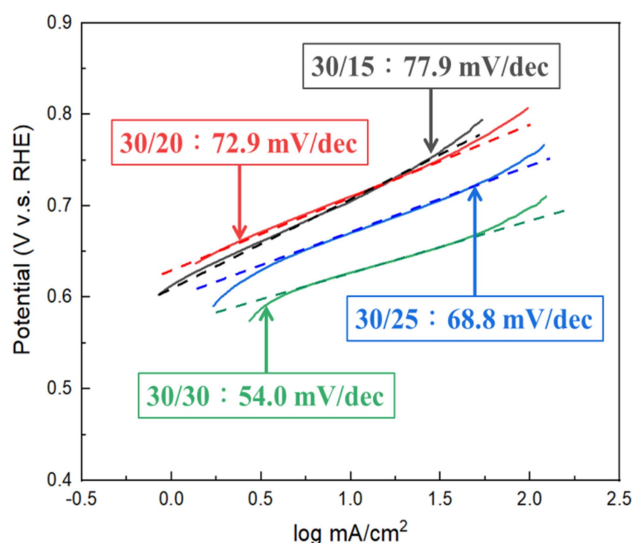


圖 9 自不同硫酸亞鐵濃度的鍍浴析鍍之微柱在 1.0 M KOH 的水溶液中進行析氧反應之塔弗極化曲線圖。

Figure 9 Tafel polarization curves for OER of microcolumns were deposited from plating baths with different ferrous sulfate concentrations in 1.0 M KOH aqueous solution.

表 3 於 30/15、30/20、30/25 和 30/30 等不同硫酸亞鐵濃度的鍍浴下析鍍之鈷鐵合金微柱在 1.0 M KOH 的水溶液中進行線性掃描伏安法，在電流密度為 10 mA/cm² 下量測之塔弗斜率與在 10 mA/cm² 和 100 mA/cm² 定電流密度下對應之過電位等數據列表。

Table 3 The cobalt-iron alloy microcolumns were deposited with different ferrous sulfate concentrations, using linear sweep voltammetry in 1.0 M KOH aqueous solution to analyze exchange current density, Tafel slope and overpotential at a constant current density of 10 mA/cm² and 100 mA/cm².

鍍浴代號 ([Co ²⁺]/[Fe ²⁺])	微柱組成 (at. %)	塔弗斜率 (mV/dec)	η_{10} (mV)	η_{100} (mV)
30/15	Co ₅₉ Fe ₄₁	77.9	257	394
30/20	Co ₄₈ Fe ₅₂	72.9	244	372
30/25	Co ₄₅ Fe ₅₅	68.8	231	376
30/30	Co ₄₃ Fe ₅₇	54.0	207	338

4. 結論

1. 本研究成功利用微陽極導引電鍍法製備出三維立體結構之鈷鐵合金微柱，突破傳統二維結構之薄膜電極。
2. 由於鈷鐵合金電鍍機制為異常共鍍，所以當鍍浴中硫酸亞鐵的濃度增加至與硫酸鈷濃度相等時，經 EDS 分析後可得知微柱內鐵的含量較鈷多出近 14 at %。
3. 透過 SEM 觀察微柱表面形貌，當鍍浴中硫酸亞鐵的濃度增加時，微柱表面裂紋也會跟著增加。
4. 經 XRD 分析，四組鍍浴析鍍出的合金微柱皆出現非晶特徵之包絡峰。
5. 利用計時電位法以及線性掃描伏安法，可得知無論是平均電位、穩定性、過電位、以及塔弗斜率，鍍浴 30/30 的表現皆為最佳，可進一步推論當微柱內鐵含量上升時，產氧效能也隨之提升。

致謝

感謝科技部計畫 MOST-111-2221-E-008-086 提供經費。

參考文獻

- [1] “Recent Development of Molybdenum Sulfides as Advanced Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction”, Y. Yan, B. Xia, Z. Xu, and X. Wang, ACS Catalysis, 4 (2014) pp. 1693-1705.
- [2] “Solar Water Splitting Cells”, M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, and N. S. Lewis Chemical Reviews, 110 (2010) pp. 6446-6473.
- [3] “Theoretical evaluation of the surface

electrochemistry of perovskites with promising photon absorption properties for solar water splitting”, J. H. Montoya, M. Garcia-Mota, J. K. Nørskov, and A. Vojvodic, Physical Chemistry Chemical Physics, 17 (2015) pp. 2634-2640.

- [4] “Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design”, Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. B Chorkendorff, J. K. NØRSKOV, and T. F. Jaramillo, Science, 355 (2017), p. eaad4998.
- [5] “Design of electrocatalysts for oxygen-and hydrogen-involving energy conversion reactions”, Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, and S. Z. Qiao, Chemical Society Reviews, 44 (2015) pp. 2060-2086.
- [6] “Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction in acidic media: Progress and challenges”, H. Y. Qu, X. He, Y. Wang, and S. Hou, Applied Sciences, 11 (2021) p. 4320.
- [7] “A non-precious metal hydrogen catalyst in a commercial polymer electrolyte membrane electrolyser”, L. A. King, M. A. Hubert, C. Capuano, J. Manco, N. Danilovic, E. Valle, T. R. Hellstern, K. Ayers, and T. F. Jaramillo, Nature nanotechnology, 14 (2019) pp. 1071-1074.
- [8] “Addressing the terawatt challenge: scalability in the supply of chemical elements for renewable energy”, P. C. Vesborg and T. F. Jaramillo, Rsc Advances, 2 (2012) pp. 7933-7947.
- [9] “Activating CoOOH porous nanosheet arrays by partial iron substitution for efficient

- oxygen evolution reaction”, S. H. Ye, Z. X. Shi, J. X. Feng, Y. X. Tong, and G. R. Li, *Angewandte Chemie International Edition*, 57 (2018) pp. 2672-2676.
- [10] “Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction”, C. C. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, and T. F. Jaramillo, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2013) pp. 16977-16987.
- [11] 李盈家， “以微電鍍法析鍍鎳鎢合金微結構並研究其在鹼性溶液電解產氫行為” ，國立中央大學材料科學與工程研究所碩士論文，2020。
- [12] 曾耀田， “以微陽極導引電鍍法製作鎳鉻合金微螺旋及感測一氧化碳用氧化鋅/銅微感測器” ，國立中央大學材料科學與工程研究所博士論文，2021。
- [13] “Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives”, N. T. Suen, S. F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y. J. Xu, and H. M. Chen, *Chemical Society Reviews*, 46 (2017) pp. 337-365.
- [14] A. Brenner, in: *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice* (Academic Press, New York, 1963) p. ii.
- [15] “Nanocrystalline cobalt-iron alloy: Synthesis and characterization”, N. N. Rozlin and A. M. Alfantazi, *Materials Science and Engineering: A*, 550 (2012) pp. 388-394.
- [16] “Enhanced Electrochemical Oxygen Evolution Reaction on Hydrogen Embrittled CoSe Surface”, P. E. Karthik, H. Rajan, V. R. Jothi, M. J. Ko, and S. C. Yi, *Advanced Materials Interfaces*, 9 (2022) p. 2101209.
- [17] “Rapid growth of amorphous cobalt-iron oxyhydroxide nanosheet arrays onto iron foam: Highly efficient and low-cost catalysts for oxygen evolution”, B. Shao, W. Pang, X. Q. Tan, C. Tang, Y. Deng, D. Huang, and J. Huang, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 856 (2020) p. 113621.